

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-58812

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)3月26日

C 01 B 33/28

A-7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑥ 発明の名称 結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法

② 特 願 昭59-177592

② 出 願 昭59(1984)8月28日

⑦ 発 明 者 井 川 一 成 新南陽市大字富田297番地の159

⑦ 発 明 者 笠 原 泉 司 新南陽市大字富田2575番地

⑦ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社 新南陽市大字富田4560番地

明 細 書	格子面間隔 Å	相対強度
	11.3	強 い
1 発明の名称	10.0	強 い
結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造	6.73	弱 い
方法	6.41	弱 い
	6.01	弱 い
2 特許請求の範囲	5.73	弱 い
(1) シリカ、アルミナ、アルカリ金属、有機カチオン及び水を含有する原料混合物を加熱結晶化し、ZSM-5型結晶性アルミノシリケートを製造する方法において、結晶化に際して、該原料混合物中に、有機カチオンを含まない原料混合物を結晶化することにより得られるところの、下表に示されるX線回折パターンを有する結晶性アルミノシリケート粉末を存在させることを特徴とするZSM-5型結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法。	5.58	弱 い
	5.01	弱 い
	4.37	弱 い
	4.28	弱 い
	3.84	非常に強い
	3.74	強 い
	3.66	弱 い
	3.47	弱 い
	3.37	弱 い
	3.32	弱 い
	3.06	弱 い
	2.99	弱 い

(2) 表に示されるX線回折パターンを有する結晶性アルミノシリケート粉末を、原料混合物の0.01～5重量%存在させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 表に示されるX線回折パターンを有する結晶性アルミノシリケート粉末の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20～30である特許請求の範囲第1～2項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ZSM-5型結晶性アルミノシリケートゼオライト（以下、単にZSM-5と略称する）の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

ZSM-5は、シリカ、アルミナ、アルカリ金属、テトラプロピルアンモニウムイオン及び水からなる原料混合物を結晶化することにより、アーガウアー（Argauer）らにより合成されたもの（特公昭46-10064）であり、その後数多くの合成

法が提案されている。これらの方法は、結晶化時に激しい攪拌、あるいは結晶化前に90～110℃の温度に4日以内保つことを必要とする方法であり、工程が煩雑である。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、平均粒子サイズが1ミクロン以下の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の高いZSM-5を工業的規模で容易に製造することができる方法を提供することにある。

粒子サイズを小さくすることにより、クラッキング、異性化等の炭化水素の触媒転化などの触媒として用いる際に、非常に触媒活性の高い、触媒寿命の長い触媒を得ることができる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、シリカ、アルミナ、アルカリ金属、有機カチオン及び水からなる原料混合物に、有機カチオンを含まない原料混合物を反応させることにより得られ、かつ、下記表1に示されるX線回折パターンを有する結晶性アルミノシリケートゼオライトを存在させると、最終生成物の粒子

法が提案されている。

原料混合物中に種結晶を存在させて結晶化させる方法が提案されている。例えば、次の方法がある。

(1) 特開昭56-37215号公報に開示されている方法は、高価な有機鉍化剤の使用量を減らすために種結晶を使用する方法である。

(2) 特開昭57-7819号公報に開示されている方法は、有機鉍化剤の代わりに種結晶を使用してZSM-5を得る方法である。

いずれの方法も、目的とするところは、有機鉍化剤の使用量を減らすことである。また、これらの方法における種結晶は、有機鉍化剤を共存させて合成したところの結晶であり、このような結晶を種結晶として合成しても、後に詳述するように、最終生成物の平均粒子サイズが1ミクロン以下のものを得る事は非常に困難である。

一方、特開昭56-54222号公報及び特開昭50-5335号公報では、粒子サイズが1ミクロン以下のZSM-5を製造する方法が開示されて

径が1ミクロン以下のシリカ比の高いZSM-5が容易に得られることを見出した。

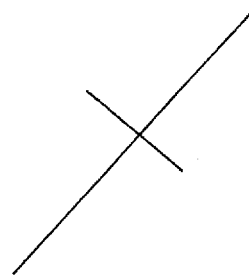


表 - 1

格子面間隔(Å)	相対強度
11.3	強 い
10.0	強 い
6.73	弱 い
6.41	弱 い
6.01	弱 い
5.73	弱 い
5.58	弱 い
5.01	弱 い
4.37	弱 い
4.28	弱 い
3.84	非常に強い
3.74	強 い
3.66	弱 い
3.47	弱 い
3.37	弱 い
3.32	弱 い
3.06	弱 い
2.99	弱 い

別の方法として、ケイ酸ナトリウム水溶液と、含アルミニウム水溶液とを同時にかつ連続的に反応させて得られる無定形アルミノケイ酸塩均一相化合物を、水酸化ナトリウム水溶液に分散させた原料混合物を調製する。これらの原料混合物中には全く有機カチオンを含まないことが本発明の特徴である。該原料混合物は、各酸化物のモル比で表わし、

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0 \sim 4.5$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.05 \sim 0.3$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1.2 \sim 7.0$$

である。該原料混合物を室温にて充分均一になるまで攪拌した後、オートクレーブ中にて、攪拌下、 $120^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度に5時間から5日間保ち結晶化を行う。次に、固液分離し、充分洗浄し、 110°C にて1晩乾燥する。

このようにして得られた結晶性ゼオライトは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が $2.0 \sim 3.0$ 、かつ、X線回折パターンが表1に示される結晶性ゼオライトであり、本発明に使用しうる種結晶となる。

本発明は、かかる知見にもとづいてなされたものである。

以下その詳細について説明する。

〔作用〕

本発明の種結晶として原料混合物中に存在させる結晶性ゼオライト粉末は、有機カチオンを含まない原料混合物から反応させて得られ、かつ、表1に示すX線回折パターンを有する結晶性アルミノシリケート粉末であることが必須である。この種結晶はその $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が $1.5 \sim 3.5$ である。ただし、上記X線回折パターンのものにもっともなりやすいのは、そのモル比が $2.0 \sim 3.0$ のものである。この種結晶の添加量は、該原料混合物に対して $0.01 \sim 5$ 重量%であることが望ましい。

この種結晶は、たとえば以下に述べるようにして製造することができる。シリカ源としてホワイトカーボン、アルミナ源としてアルミン酸ナトリウム、アルカリ調整剤として水酸化ナトリウム及び水からなる原料混合物を調製する。また、

該種結晶のX線回折パターンの1つの特徴として、有機鉍化剤を使用しないで合成したにもかかわらず、格子面間隔 $d = 3.70 \text{ Å} \sim d = 3.86 \text{ Å}$ の間にピークが2本しか観察されないことである。有機鉍化剤を添加して合成したZSM-5は、特公昭46-10064号公報に開示されているように、 $d = 3.70 \text{ Å} \sim d = 3.86 \text{ Å}$ の間にピークが2~3本観察されている。しかし、有機鉍化剤を添加することなくシリカ源としてシリカゾルを用いて合成した、特公昭56-49851号公報に開示されているZSM-5類似ゼオライトのX線回折パターンは、 $d = 3.70 \text{ Å} \sim d = 3.86 \text{ Å}$ の間にピークが4本観察されている。すなわち、本発明で用いる種結晶は、特公昭56-49851号公報に開示されているZSM-5類似ゼオライトとは本質的に全く異なる結晶性アルミノシリケートゼオライトである。

このように有機鉍化剤を用いることなく合成した、表1に示されるX線回折パターンを有する本発明で使用する種結晶としてのZSM-5型結晶

性アルミノシリケートゼオライトは、他のZSM-5あるいはZSM-5類似ゼオライトに比べて、数百オングストロームと結晶粒子径が非常に小さくその凝集体も非常に小さいことが特徴である。この種結晶としてのZSM-5型結晶性アルミノシリケートゼオライトは、比較的大きな結晶粒子の凝集体として得られることもあるが、この凝集体は結晶粒子同志の結合が非常に弱く、水に分散し、あるいは、粉砕機で粉砕することにより容易に小さい粒子とすることができる。このことも本発明の種結晶の大きな特徴である。

一方、今までに開示されているZSM-5型及びZSM-5類似ゼオライトは結晶粒子が大きく、また、凝集体となっている場合は、凝集体の結晶粒子同志の結合が強く、水に分散、あるいは、粉砕機で粉砕しても、小さい粒子とすることが非常に困難である。このようなものを種結晶として使用しても、当然1ミクロン以下のZSM-5を製造することはできない。

有機カチオンを含まない原料混合物を結晶化す

きことに、ZSM-5の核発生が該種結晶の粒子表面で無数に起こり、この核は最大0.5ミクロンの大きさにしか成長しない。さらに、該種結晶は全く成長をしていないことがわかった。さらに驚くべきことには、該種結晶とZSM-5の粒子は、後の洗浄工程にて分離され、粒子径が1ミクロン以下の均一なZSM-5が得られる。

一方、特公昭46-10064号公報、あるいは、特公昭56-49851号公報に代表される通常のZSM-5、あるいは、ZSM-5類似ゼオライトを種結晶として合成を行なうと、粉砕することのできない大きな種結晶が生成物中に残存し、さらに、種結晶が結晶成長を起こすため、非常に大きな粒子が混在した生成物が得られ、種結晶粒子表面での核生成は、かなり少ない。

したがって、本発明に係る種結晶は、通常のZSM-5あるいはZSM-5類似ゼオライトとは全く異なる性質を有するのである。すなわち、本発明において使用することのできる種結晶は、有機カチオンを含まない原料混合物を結晶化する

ることによって得られるところの、表1に示されるX線回折パターンを有する結晶性ゼオライトは、その $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.5~3.5である。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3.5を越えると、粒子径が非常に大きくなり、また、粒子の形状が、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2.0~3.0のものと全く異なる。すなわち、本発明で使用する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2.0~3.0の種結晶は、結晶粒子が非常に小さく、かつ、凝集体となっている場合は水に分散、あるいは、粉砕機で粉砕するなどの容易な方法で比較的大きな凝集体を小さな粒子とすることができる。

図面に本発明で使用する種結晶の電子顕微鏡写真を示す。写真に示されている如く、種結晶の粒子は、明確な粒子の輪郭をもつことなく、小さな結晶が集まった凝集体であり、前記した如く容易に粉砕することができる。

以上の特徴を有する、本発明に係る種結晶を用いてZSM-5を合成すると、粒子径が0.1~1.0ミクロンのZSM-5が得られる。また、驚くべ

ことにより得られるところの、表1に示されるX線回折パターンを有する、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.5~3.5である結晶性アルミノシリケート粉末のみである。該種結晶は、原料混合物の0.01~5重量%存在させるものである。

本発明で使用するシリカ源としては、結晶性ゼオライトの製造に通常使用されるものであれば特に制限はなく、ホワイトカーボン、コロイド状シリカ、溶解シリカなどがあげられる。

アルミナ源としては、結晶性ゼオライトの製造に通常使用されているものであれば特に制限はなく、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸カリウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、コロイド状アルミナ、アルミナなどがあげられる。

さらに、シリカ源及びアルミナ源として、無定形アルミノ珪酸塩均一相化合物、ゼオライトなどを用いることもできる。

アルカリ金属源としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど、さらに、シリカ供給源をか

ねたケイ酸ナトリウム、アルミナ供給源をかねたアルミン酸ナトリウムなどが用いられる。

有機カチオンとしては、ZSM-5型あるいはZSM-5類似ゼオライトに通常使用されているものであれば特に制限はなく、テトラアルキルアンモニウムイオン、アルキルアミン、アンモニアイオンなどがあげられる。

原料の比率、温度、圧力、時間等の条件も以下のとおり、通常使用されているものでよい。

本発明の原料混合物中のシリカとアルミナの比は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比で10~ ∞ 、アルカリ金属Mとシリカの比は $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比で0.01~30、有機カチオン(R)とシリカの比は $\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比で0.0001~10の範囲が望ましい。また、該種結晶は、該原料混合物の0.01~5重量%存在させる。

本発明の合成反応は、前記原料混合物をオートクレーブ中で80℃~300℃、自生圧下で結晶性ゼオライトが生成するまで行なわれる。結晶化所要時間は、加熱温度にもよるが、1時間~100

日である。

結晶化完了後、公知法に従って充分水洗、乾燥を行なって結晶粉末を得る。ここで得られる結晶の粒子は、平均粒子サイズが1ミクロン以下のほぼ均一の粒度分布をもつZSM-5型結晶性ゼオライトである。

〔発明の効果〕

以上の説明から明らかなように本発明によれば、平均粒子サイズが1ミクロン以下の、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の高い、高純度のZSM-5を容易に得ることができる。

本発明によって得られたZSM-5は、必要に応じて適当な陽イオンとイオン交換、また、必要に応じて焼成を行なった後、吸着剤、分子ふるい、及び、触媒として利用できる。

〔実施例〕

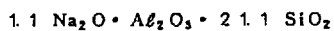
<種結晶の製造>

種結晶A

純水850g、固型水酸化ナトリウム

60g、アルミン酸ナトリウム水溶液

(Na_2O : 18.6 wt%, Al_2O_3 : 20.0 wt%, H_2O : 61.4 wt%) 51gを加え均一な水溶液とし、次いで、ホワイトカーボン(日本シリカ工業社製、商品名ニップシールVN-3, SiO_2 : 87.7 wt%, Al_2O_3 : 0.5 wt%) 170gを攪拌しながら加えた。この原料混合物をオートクレーブ中で、160℃、72時間の結晶化を行なった後、反応生成物を固液分離し、充分水洗後110℃で乾燥した。次いで乳鉢にて粉碎を行なった。得られた生成物のX線回折パターンは表2のとおりであった。化学分析の結果は、



であった。

表 2	
格子面間隔(Å)	相対強度
11.3	50
10.0	41
6.73	9
6.41	8
6.01	12
5.73	9
5.58	10
5.01	9
4.37	8
4.28	8
3.84	100
3.74	57
3.66	25
3.47	10
3.37	11
3.32	12
3.06	12
2.99	19

種結晶 B

攪拌状態にあるオーバーフロータイプの反応槽(実容量 5.5 l)に珪酸ソーダ水溶液(SiO_2 : 2.5 wt%, Na_2O : 8.2 wt%)を 1.5 l/hr、及び、硫酸添加の硫酸アルミニウム水溶液(Al_2O_3 : 4.3 wt%, SO_4 : 3.3.3 wt%)を 0.5 l/hr の供給速度で同時にかつ連続的に供給し反応させた。

反応スラリーの見掛け滞在時間は 30 分、反応温度は 30 ~ 32 °C、溢流するスラリーの pH は 6.3 ~ 6.6 であった。排出スラリーを固液分離し、充分水洗後、

$1.1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.61 \text{ SiO}_2 \cdot 14.0 \text{ H}_2\text{O}$ なる組成を有する無定形アルミノケイ酸塩均一相化合物を得た。

このようにして調製した無定形アルミノケイ酸塩均一相化合物 2.66 g を、純水 4.26 g に固形水酸化ナトリウム 7.1 g を混合した水溶液に、攪拌しながら加えた。この原料混合物をオートクレーブ中で、

得られた生成物の X 線回折の結果は、 $d = 3.70 \text{ \AA} \sim d = 3.86 \text{ \AA}$ の間にピークが 4 本観察された以外は実質的に表 2 と同じであった。化学分析の結果は、



であった。

種結晶 D

純水 4.87 g に、固形水酸化ナトリウム 1.06 g、臭化テトラプロピルアンモニウム 2.37 g、アルミン酸ナトリウム水溶液(Na_2O : 18.6 wt%, Al_2O_3 : 20.0 wt%, H_2O : 61.4 wt%) 2.8 g を加え均一な水溶液とし、次いでホワイトカーボン(日本シリカ工業社製、商品名ニップシール VN-3, SiO_2 : 87.7 wt%, Al_2O_3 : 0.5 wt%) 7.61 g を攪拌しながら加えた。この原料混合物をオートクレーブ中で、160 °C、48 時間の結晶化を行なった後、反応生成物を固液分離し、充分水洗後 110 °C で乾燥した。次いで、乳鉢にて粉碎を行なった。

155 °C、72 時間の結晶化を行なった後、反応生成物を固液分離し、充分水洗後 110 °C で乾燥した。次いで乳鉢にて粉碎を行なった。得られた生成物の X 線回折パターンは表 2 とほぼ同じであった。化学分析の結果は、

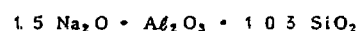


であった。

種結晶 C

純水 4.15 g、固形水酸化ナトリウム 8.0 g、アルミン酸ナトリウム(Al_2O_3 : 32.98 wt%, Na_2O : 35.13 wt%) 6.6 g を加え均一な水溶液とし、次いで、コロイダルシリカゾル(触媒化成工業社製、商品名 Cataloid S-30 L, SiO_2 : 30 wt%) 2.70 g を攪拌しながら加えた。この原料混合物をオートクレーブ中で、180 °C、21 時間の結晶化を行なった後、反応生成物を固液分離し、充分水洗後 110 °C で乾燥した。次いで乳鉢にて粉碎を行なった。

得られた生成物の X 線回折パターンは表 2 とほぼ同じであった。化学分析の結果は、



であった。

種結晶 E

純水 5.80 g に、固形水酸化ナトリウム 5.9 g、臭化テトラプロピルアンモニウム 2.87 g、アルミン酸ナトリウム水溶液(Na_2O : 18.6 wt%, Al_2O_3 : 20.0 wt%, H_2O : 61.4 wt%) 2.05 g を加え均一な水溶液とし、次いでホワイトカーボン(日本シリカ工業社製、商品名ニップシール VN-3, SiO_2 : 87.7 wt%, Al_2O_3 : 0.5 wt%) 9.22 g を攪拌しながら加えた。この原料混合物をオートクレーブ中で、160 °C、48 時間の結晶化を行なった後、反応生成物を固液分離し、充分水洗後 110 °C で乾燥した。次いで乳鉢にて粉碎を行なった。得られた生成物の X 線回折パターンは表 2 とほぼ同じであった。化学分析の結果は、

$1.1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.7 \text{ SiO}_2$
であった。

であった。この生成物の平均粒子サイズは0.8ミ
クロンであった。

実施例 1

純水487gを容器に入れ、固形水酸化ナトリ
ウム10.6g、臭化テトラプロピルアンモニウム
23.7g、アルミン酸ナトリウム水溶液(Na_2O :
18.6 wt%, Al_2O_3 20.0 wt%, H_2O : 61.4 wt%)
2.8gを加え均一な水溶液とし、次いで、ホワイ
トカーボン(日本シリカ工業社製、商品名ニップ
シール VN-3, SiO_2 : 87.7 wt%, Al_2O_3 : 0.5
wt%) 76.1gを撹拌しながら加えた。この原料
混合物に、結晶性アルミノシリケート粉末(種結
晶A) 3gを添加した後、1ℓのオートクレーブ
に入れて周速0.8 m/secで撹拌しながら、180
℃、14時間加熱し結晶化した。次いで、反応生
成物を固液分離し、充分水洗後110℃で乾燥し
た。得られた生成物のX線回折の結果を表3に示
した。化学分析の結果は、

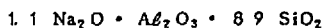


表 3

格子面間隔(Å)	相対強度
11.2	4.2
10.0	2.9
7.50	8
6.70	5
6.37	9
6.03	10
5.73	7
5.57	8
5.00	6
4.62	7
4.37	8
4.26	11
4.00	8
3.83	100
3.72	4.4
3.65	2.7
3.44	10
3.32	10
3.05	10
2.98	1.2

実施例 2

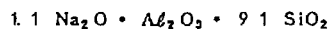
結晶性アルミノシリケート粉末(種結晶A)の
添加量を18.0gとしたこと以外は実施例1に準
じて行なった。X線回折の結果は表3とほぼ同じ
であった。また、化学分析の結果は、



であった。この生成物の平均粒子サイズは0.7ミ
クロンであった。

実施例 3

結晶性アルミノシリケート粉末として、種結晶
Aの代わりに種結晶Bを3.0g添加したこと以外
は、実施例1に準じて行なった。X線回折の結果
は表3とほぼ同じであった。また、化学分析の結
果は、



であった。この生成物の平均粒子サイズは0.8ミ
クロンであった。

比較例 1

原料混合物に、結晶性アルミノシリケート粉末を添加しなかったこと以外は実施例 1 に準じて行なった。この生成物の X 線回折の結果は表 3 とほぼ同じであった。この生成物の平均粒子サイズは 2.3 ミクロンであった。

比較例 2

結晶性アルミノシリケート粉末として、種結晶 A の代わりに種結晶 C を 18.0 g 添加したこと以外は実施例 1 に準じて行なった。この生成物の平均粒子サイズは 3.0 ミクロンであった。

比較例 3

結晶性アルミノシリケート粉末として、種結晶 A の代わりに種結晶 D を 18.0 g 添加したこと以外は実施例 1 に準じて行なった。この生成物の平均粒子サイズは 1.8 ミクロンであった。

比較例 4

結晶性アルミノシリケート粉末として、種結晶 A の代わりに種結晶 E を 18.0 g 添加したこと以外は実施例 1 に準じて行なった。この生成物の平均粒子サイズは 2.2 ミクロンであった。

4 図面の簡単な説明

図面は、本発明に使用する種結晶の一例の電子顕微鏡写真である。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社

